

Neuere Arbeiten über Keto-Enol-Gleichgewichte

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

Ulrich Albers

aus Meilen (Kt. Zürich)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. P. Karrer

Buchdruckerei Dr. J. Weiss, Affoltern a. A. 1953

Neuere Arbeiten über Keto-Enol-Gleichgewichte

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

Ulrich Albers

aus Meilen (Kt. Zürich)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. P. Karrer

Buchdruckerei Dr. J. Weiss, Affoltern a. A. 1953



Meinen Eltern und meinem Großvater gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

*Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Karrer,
danke ich vielmals für sein stetes Interesse und für die Förderung
meiner Arbeit und meiner Ausbildung*

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Theoretischer Teil	
Einleitung	9
1. Acidität und Substituentenwirkung	9
2. Theoretisches über die acidifizierende Substituentenwirkung	12
3. Die Untersuchungen mit Sulfonyl-haltigen Substituenten	14
4. Die Arndt-Martius'sche Theorie der Enolisierung und Substituentenwirkung	19
5. Arbeiten über Keto-Enol-Gleichgewichte im Gaszustand	25
6. Ueber pp'-substituierte Dibenzoylcarbinole	30
B. Experimenteller Teil	
1. Oxydation von β -Diketonen mit Perbenzoesäure	33
2. Enolgehaltstitrationsen und Messung der Enolisierungsgeschwindigkeit an den vier Dibenzoylcarbinolen im gepufferten Medium	36
3. Messungen des Enolgehaltes der Dibenzoylcarbinole im übersauren Gebiet	37
4. Zur Struktur der aus Tribrom-muconsäure- γ -laktone durch Hydrolyse gebildeten Verbindungen	43

A. Theoretischer Teil

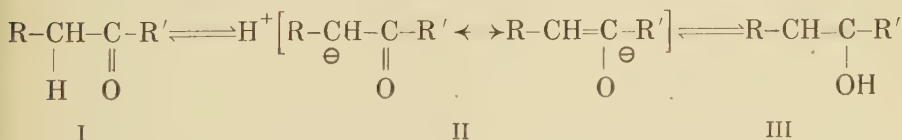
Einleitung

Wenn hier über neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Keto-Enol-Gleichgewichte berichtet werden soll, so handelt es sich dabei im Wesentlichen um eine Zusammenfassung der Arndt-Martius'schen Theorie der Keto-Enolautomerie und der neuerdings dazu erschienenen Ergänzungen und kritischen Bemerkungen.

Wir wollen zunächst ein abgerundetes Bild der Arndt-Martius'schen Theorie geben. Die grundlegenden Veröffentlichungen der beiden Autoren¹ zusammen mit einigen weiteren Arbeiten Arndt's und anderer Autoren² dienen dazu als Unterlagen. Sodann werden wir auf die neuen Arbeiten über Keto-Enol-Gleichgewichte im Gaszustand und die damit verbundenen theoretischen Anschauungen eingehen.

1. Acidität und Substituentenwirkung

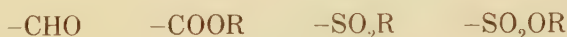
Bei der Keto-Enol-Umwandlung tautomeriefähiger CH-Verbindungen haben wir folgende Reaktion vor uns:



Da die Beweglichkeit oder Acidität eines Protoms am Methylen der Ketoform I für diese Reaktion eine maßgebende Rolle

spielt, haben Arndt und Martius zunächst die Zusammenhänge zwischen Acidität und Substitution untersucht.

Einer früheren Auffassung nach sind die sauren Eigenschaften aller sauren Verbindungen, welche keine typische Säuregruppe enthalten, als Folge eines durch acidifizierende Substituenten, wie



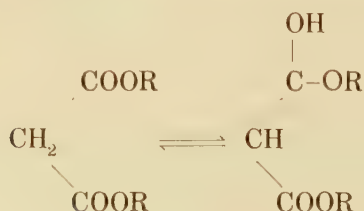
sauer gewordenen Methylen oder Methins aufzufassen.

Diese Auffassung konnte nicht mehr ohne weiteres befriedigen, als die Untersuchungen K. H. Meyers und Claisens zeigten, daß bei β -Dicarbonylverbindungen vom Typus des Acetyldibenzoylmethans,



also bei den Triacylmethanen, der Sitz der Acidität ausschließlich im Hydroxylproton der Enolform zu suchen ist. Claisen³ zeigte dann, daß solche Triacylmethane sowohl als Ketoform, als auch als Enolform getrennt kristallin erhalten werden können und daß nur die Enolform saure Eigenschaften zeigt. Analog zeigte v. Pechmann⁴, daß Acetessigester nur in der Enolform sauer ist und folglich mit Diazomethan nur einen Enoläther bildet, hingegen kein C-Methylderivat.

Diese Untersuchungen führten dann dazu, für alle sauren Verbindungen, die keine eigentliche Säuregruppe enthalten, stets eine Enolform als Träger der sauren Eigenschaften anzunehmen. Auf diese Art wurden z. B. die schwach sauren Eigenschaften des Malonesters



erklärt, obwohl eine Enolform mit den üblichen Enolreagentien nicht nachweisbar ist.

Das Hauptinteresse der K. H. Meyer'schen Arbeiten über Desmotrope Carbonylverbindungen galt der Abhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichtes von Konstitution und Medium. K. H. Meyer stellte die klassische Gleichung für dieses Gleichgewicht auf:

$$\frac{[\text{Enol}]}{[\text{Keto}]} = k = E \cdot L$$

Hierin bedeutet E eine nur von der tautomeren Substanz abhängige Enolkonstante, also ein Maß für die Enolisierungstendenz. L ist eine Lösungsmittelkonstante.

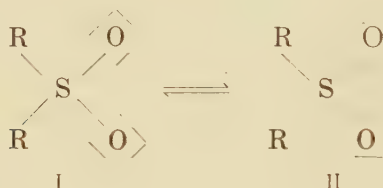
In der Beantwortung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Substituentenwirkung und Enolisierungstendenz wurde dann zum Teil auf die frühere Theorie der sauren Methylene und Methine zurückgegriffen. Man argumentierte folgendermaßen:

Die acidifizierende Substituentenwirkung ist Ursache der Enolisierung. Diese Enolisierung wiederum ist Ursache der sauren Eigenschaften des Stoffes.

Diese Ansicht konnte natürlich nicht ohne Bedenken aufgenommen werden, denn sie besagt ja, daß das Proton am Sauerstoff viel lockerer, d. h. saurer gebunden ist als am Kohlenstoff. Nach dem Prinzip von Aktio-Reaktio müßte dann die Acidität des Enolhydroxyls selbst der Enolisierung entgegenwirken. Es kann somit nicht die Substituentenwirkung alleinige Ursache der Enolisierung sein.

Thiele⁵ hatte nun schon früh die Bedeutung der Konjugation für die Enolisierung erkannt. Nach Thiele's Auffassung ist die Enolisierung eine reine Folge des Konjugationsbestrebens zweier isolierter Doppelbindungen. Ein solches Bestreben findet in der Ausbildung einer Enolform seine Erfüllung. Da nun die Enolform letzten Endes als Sitz der sauren Eigenschaften betrachtet wird, bestände nach Thieles Auffassung kein Zusammenhang zwischen Acidität und Substituentenwirkung.

Um zu besseren Aussagen zu gelangen, welche frei von den Widersprüchen der verschiedenen bisherigen Anschauungen sein sollten, haben Arndt und Martius systematisch prinzipiell tautomeriefähige Verbindungen untersucht, welche zwei oder drei der oben erwähnten acidifizierenden Substituenten am gleichen Methylen oder Methin tragen. Die Untersuchungen erstreckten sich auf das Verhalten der betreffenden Verbindungen gegen die üblichen Enolreagentien. Es spielen dabei Substituenten, welche Sulfonyl-Gruppen enthalten eine besondere Rolle. Die Oktetttheorie fordert nämlich für solche Substituenten das Fehlen jeder eigenen Enolisierbarkeit. Denn diese Theorie postuliert, daß die Sulfonylgruppe keine doppelten, sondern nur einfache semipolare Bindungen enthält. Die Mesomerie $I \longleftrightarrow II$



findet nicht statt.

Bevor wir jedoch auf die Arbeiten von Arndt und Martius eingehen, sollen noch einige theoretische Anschauungen über die acidifizierende Wirkung von Substituenten eingeschaltet werden.

2. Theoretisches über die acidifizierende Substituentenwirkung

Die Substituenten der Reihe



tragen am Zentralatom, d. h. dem Schwefel- bzw. Kohlenstoffatom welches in der Verbindung dem protontragenden C-Atom direkt benachbart ist, mehrere oder wenigstens ein Sauerstoffatom. Durch die große Elektronenaffinität des Sauerstoffs werden die

Elektronenpaare zwischen dem Zentralatom und den Sauerstoffatomen einseitig beansprucht. Hierdurch erscheint das Zentralatom positiv geladen. Man unterscheidet nun drei Effekte dieser positiven Aufladung des Substituenten-Zentralatoms:

a) Der Feldeffekt

Durch die überwiegende Beanspruchung der Elektronenpaare am Zentralatom durch die Sauerstoffatome wird das Zentralatom positiv aufgeladen und wirkt auf das am benachbarten C-Atom haftende Proton elektrostatisch abstoßend. Diese Auffassung ist analog zu derjenigen Kossels über die anorganischen Hydroxylverbindungen und ihre Acidität, z. B. der Schwefelsäure $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$.

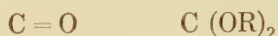
b) Der alternierende induktive Effekt

Die Modellvorstellung dieses Effektes geht auf W. O. Kermack und R. Robinson⁶ zurück. Die einseitige Beanspruchung des Oktetts eines Zentralatoms durch die Sauerstoffatome bewirkt eine Positivierung und Lockerung des ganzen Oktetts desselben. Auch das Elektronenpaar, welches die Verbindung mit dem protontragenden Kohlenstoff herstellt, erfährt eine solche Lockerung vom Zentralatom. Hierdurch ist nun wiederum dem Oktett des Kohlenstoffatoms Gelegenheit gegeben, sich zu einem gewissen Grad zu festigen. Durch diese Stabilisation erfährt das Kohlenstoffatom eine Negativierung. Dieser Effekt wird sich nun von Atom zu Atom alternierend fortpflanzen, jedoch mit der Entfernung rasch abnehmen; da stets nur ein Elektronenpaar Ueberträger des Effektes zum Nachbaratom ist. Steht nun das protonentragende Kohlenstoffatom in direkter Nachbarstellung zum Substituenten-Zentralatom, so erfährt es, wie gesagt, eine Stabilisierung seines Oktetts, wodurch die Bindung des Protoms geschwächt wird. Hier wirken also Feldeffekt und alternierend induktiver Effekt in gleicher Richtung.

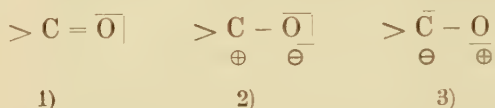
c) Der Grenzformeleffekt

Die dem Substituenten-Zentralatom zugeordneten Sauerstoffatome werden auch Schlüsselatome genannt. Doppelt ge-

bundene Schlüsselatome werden nun das Oktett eines Zentralatoms stärker lockern als einfach gebundene. Die acidifizierende Wirkung einer Carbonylgruppe ist stärker als die einer Acetalgruppe.



Jede Carbonylgruppe ist nun mesomer zwischen den Formen 1) und 2).



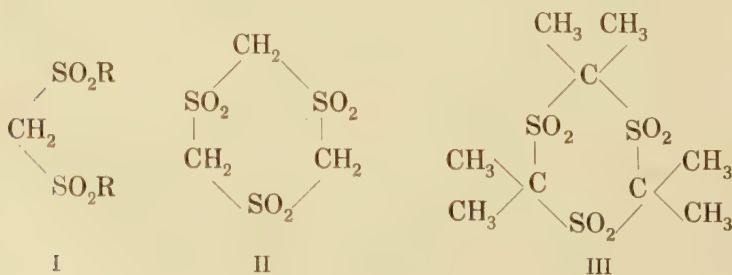
Die Möglichkeit 3) besteht nur formal, denn die Elektronenaffinität des Sauerstoffs ist viel zu groß, um eine solche Form möglich erscheinen zu lassen. Hingegen spielt die aufgerichtete Grenzform 2) eine Rolle. Hier ist das Oktett des Zentralatoms nicht nur gelockert, sondern sogar zweier Elektronen ganz beraubt. Hierdurch werden die beiden Effekte a) und b) verstärkt. Diese theoretischen Ueberlegungen führen bei der Betrachtung der Substituenten nach der Stärke ihrer acidifizierenden Wirkung zur Aufstellung der Reihe

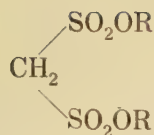


Das Versuchsmaterial bestätigt diese Reihenfolge.

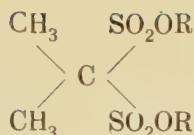
3. Die Untersuchungen mit Sulfonyl-haltigen Substituenten

Wir wollen uns jetzt den Arbeiten von Arndt und Martius wieder zuwenden. Sie untersuchten zunächst Sulfonylverbindungen, welche kein Carbonyl enthalten:

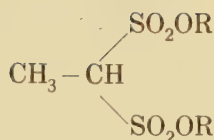




IV



V



VI

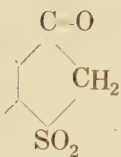
Disulfone vom Typus I sind nicht sauer genug, um mit Diazomethan zu reagieren. Trimethylentrisulfon II hingegen reagiert langsam ausschließlich zu Triacetonttrisulfon III. Ein Vergleich mit Phloroglucin zeigt die große Ueberlegenheit der Sulfonylgruppe gegenüber der Carbonylgruppe in der acidifizierenden Wirkung. Die Methionsäureester IV sind ebenfalls sauer genug, um mit Diazomethan zu reagieren, der Arylester bildet ein Dimethyl-Substitutionsprodukt V, der Methylester ein Monomethyl-Substitutionsprodukt VI.

Man sieht aus der Zusammenstellung, daß die Sulfonylhaltigen Substituenten stark acidifizieren, ohne selbst überhaupt zu enolisieren. Dies ist ein starker Beweis gegen die bekannte Claisen-Regel, nach der mit einem Zusammengehen von acidifizierender Wirkung eines Substituenten und seiner Enolisierungstendenz zu rechnen ist.

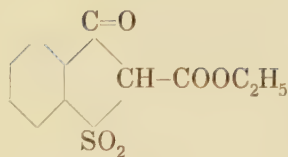
Es ist nun möglich, den Einfluß starker Acidifizierung eines Kohlenwasserstoffrestes durch (nicht selbst enolisierende) Substituenten auf das Verhalten von ebenfalls an ihm haftenden Carbonylen zu studieren.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Verbindungen, welche Arndt und Martius zu ihren Untersuchungen dienten:

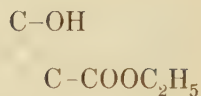




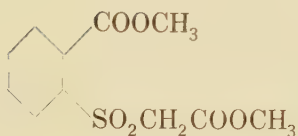
X



XI



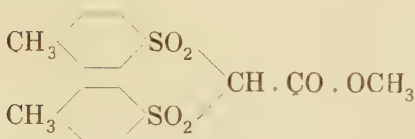
XI a



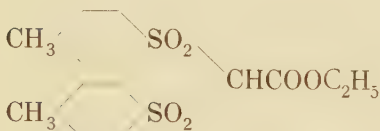
XII



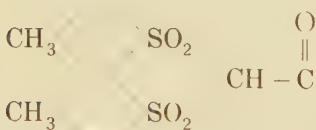
XIII



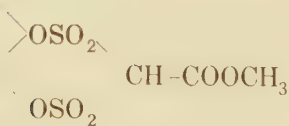
XIV



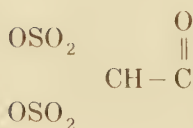
XV



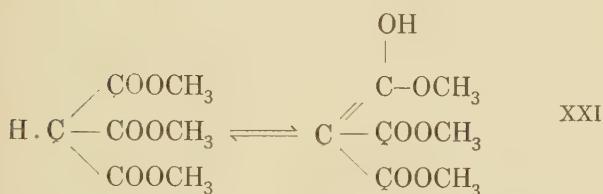
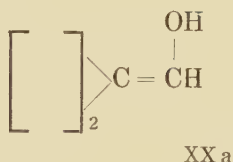
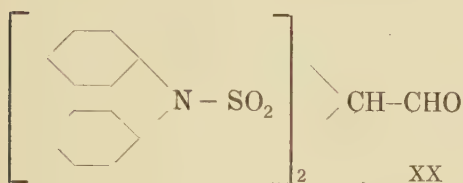
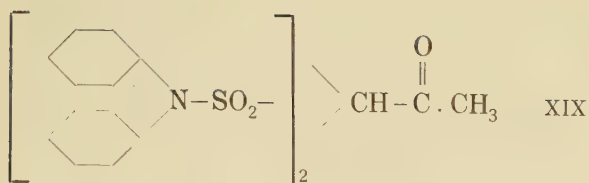
XVI



XVII



XVIII



Zunächst soll das Verhalten der Verbindungen gegen Ferriehlorid und Brom betrachtet werden:

Von den Monocarbonylverbindungen VII—X und XII—XX (bei der Verbindung XII spielt die Estergruppe am Benzolkern keine Rolle für das Problem) zeigt nur der Disulfonylaldehyd XX Enolreaktionen. Es dürfte sich bei der kristallinen Substanz um die reine Enolform XXa handeln. Lehrreich ist der Unterschied zwischen diesem Aldehyd XX und dem Disulfamidketon XIX, ebenso der Unterschied der Aldehyde XIII und XX.

Vergleichen wir nun die Sulfonketone VII—X mit β -Diketonen oder β -Ketoestern, den Sulfonaldehyd XIII mit Oxymethylenketonen und das Disulfonketon XVI mit Acetyldibenzoylmethan, so erkennt man, daß die Sulfonyl-haltigen Substituenten, welche selbst keine Enolisierungstendenz zeigen und stark acidifizierend wirken, keinerlei enolisierende Wirkung auf β -ständige Carbonyle ausüben. Es fehlt eben der von Thiele schon in seiner Wichtigkeit erkannte Konjugationspartner, denn die SO_2 -Gruppe kann als solcher wegen des Fehlens einer Mesomeriefähigkeit nicht dienen.

Betrachten wir nun die Verbindungen, in denen mehrere Carbonyle vorhanden sind. In der Verbindung XI finden wir je ein Keto- und ein Estercarbonyl mit Sulfonyl kombiniert. Die Verbindung ist das reine Enol XIa. Der Einfluß der neu entstandenen Konjugation ist also sehr groß, erst diese macht Keto- und Estercarbonyle überhaupt enolisierbar. Ein Aldehydcarbonyl kann auch ohne Konjugationsmöglichkeit enolisieren, wie wir an der Verbindung XX sahen, hier ist jedoch eine äußerst starke Acidifizierung des CH-Restes nötig. Im Aldehyd XIII ist diese Acidifizierung offenbar ungenügend.

Es soll jetzt noch das Verhalten der Verbindungen gegenüber Diazomethan beleuchtet werden.

Die beiden vollständig enolisierten Verbindungen XIa und XXa bilden mit Diazomethan nur Enoläther. Von den Estern XII, XIV, XV und XVII reagiert der erstere überhaupt nicht; hier ist weder Enolisierung vorhanden, noch ist die Acidifizierung des Methylens genügend. Die drei andern Ester bilden C-Methylderivate. Aus dem Tricarbonsäureester XXII erhält man zu 80 % den Enoläther (und zu 20 % das C-Methylderivat). Man sieht, wieviel saurer das Enolproton gegenüber der CH-Form ist. Das Gleichgewicht liegt bei Verbindung XXI bei ca. 0,7 % Enol. Ueber diese 0,7 % Enolgehalt wird zu 80 % Enoläther gebildet. Es kann bei erhöhter Temperatur eine Umlagerung des Enoläthers in das C-Methylderivat erfolgen, doch ist diese während der Reaktion mit Diazomethan ausgeschlossen. Vergleichen wir die Verbindung XXII, die sich leicht in Lauge löst mit der laugenunlöslichen Ketoform des Acetyldibenzoylmethans, so sehen wir, daß drei Estercarbonyle viel stärker acidifizieren als drei Ketocarbonyle. Die acidifizierende Wirkung zweier Estercarbonyle ist auch die Ursache der schwachen Acidität des Malonesters, keineswegs eine Enolform. Wir sehen also, daß die Gruppe COOR in der Reihe der acidifizierenden Substituenten tatsächlich vor COR steht, wie die Theorie erwarten läßt.

Bei den Verbindungen VII—X, XVI, XVIII und XIX finden wir nun ein von den Erwartungen abweichendes Verhalten gegen Diazomethan. Sie alle liefern trotz Fehlens irgendeiner Enolreaktion Enoläther.

Wir haben hier eine sogenannte „indirekte Methylierung“ am Carbonyl der Ketoform vor uns. Dieser Ausdruck wurde von Arndt und Mitarbeitern⁷ geprägt. Es soll hier nicht näher auf den Mechanismus dieser Reaktion eingegangen werden, er hängt von Einflüssen induzierter Polarität ab. Bei Aldehyden äußert sich das in einem Alternieren des Substituenteneinflusses aus α - und β -Stellung. Acide Ester werden nicht indirekt methyliert, sie bilden nur Enoläther, wenn eine gewisse Enolisierung vorhanden ist.

Wenn wir die bisherigen Aussagen der Arndt-Martius'schen Arbeit überblicken, so sehen wir, daß tatsächlich bei den verschiedenen Verbindungen Aussagen über den Sitz der Acidität gemacht werden können. Wir können uns jetzt dem Zusammenhang zwischen Enolisierung und Substituentenwirkung zuwenden.

4. Die Arndt-Martius'sche Theorie der Enolisierung und Substituentenwirkung

Arndt und Martius teilen zunächst den Enolisierungsvorgang in zwei Teilvorgänge auf:

1. Die Aenderung des Elektronensystems = Enotropie.
2. Der Platzwechsel des Protons = Prototropie.

Man denkt sich zunächst das Tautomeriegleichgewicht im Gaszustand, um Lösungsmiteleinflüsse auszuschalten.

Für das Gleichgewicht gilt nun:

$$K_{EH} = \frac{[H']}{[EH]} \frac{[E']}{[E]} \quad \text{und} \quad K_{CH} = \frac{[H']}{[CH]} \frac{[C']}{[C]}$$

$$1) \quad \frac{[EH]}{[CH]} = \frac{[E']}{[C']} \cdot \frac{K_{CH}}{K_{EH}}$$

$$2) \quad RT \ln \frac{[EH]}{[CH]} = RT \ln \frac{[E']}{[C']} - (RT \ln K_{EH} - RT \ln K_{CH})$$

H' = Proton, EH = Enolform, CH = Ketoform, E' und C' = Anionen der Enol- und Ketoform, K_{EH} und K_{CH} = Dissoziationskonstanten. Die linke Seite der Gleichung 2) bedeutet die freie Energie des absoluten, Lösungsmittel-unabhängigen Ueberganges der Ketoform in die Enolform, d. h. die Enolisierungstendenz. Das erste Glied der rechten Seite bedeutet die freie Energie der Aenderung des Elektronensystems der Ketoform in das der Enolform im Ionenzustand, also die Bindungsenergie-differenz der Bindungen $C=O$, $C-C$ einerseits und $C-O$, $C=C$ andererseits, außerdem die Mesomerieenergie des Ketolations und des Enolations. $E_{en}^{\ominus}$ ist der sogenannte entrope Effekt des Moleküls. Der eingeklammerte Ausdruck der rechten Seite stellt den Arbeitsaufwand für den Uebergang des Protons vom Kohlenstoff zum Sauerstoff dar, den sog. prototropen Arbeitsaufwand, denn $RT \ln K_{EH}$ und $RT \ln K_{CH}$ bedeuten ja einzeln die Arbeitsaufwände zur Spaltung von EH in H' und E' bzw. CH in H' und C' . Wir bringen nun Gleichung 2) in eine einfachere Form:

$$3) \quad E_{KE} = E_{en}^{\ominus} - E_p$$

und fassen sie in Worte:

Die Enolisierungstendenz ist gleich dem entropen Effekt der Molekel, vermindert um den prototropen Arbeitsaufwand. Es kommt also bei der Enolisierung auf die Größe des entropen Effektes und des prototropen Arbeitsaufwandes an.

Der die Enolisierung betreibende Faktor ist der entrope Effekt des Moleküls. Er hat mit der Acidität nichts zu tun, muß jedoch den prototropen Arbeitsaufwand überwinden. Dieser wiederum ist immer positiv, da das Proton am Sauerstoff lockerer gebunden ist als am Kohlenstoff. Bei gleichem entropen Effekt der Molekel ist die Enolisierungstendenz also umso größer, je geringer der Unterschied zwischen Enolacidität und CH -Acidität ist.

Die so erhaltenen Aussagen gelten jedoch zunächst nur für Keto-Enol-Gleichgewichte im Gaszustand. Gestützt auf die

K. H. Meyer'sche Gleichung, die ja besagt, daß sich das Verhältnis $[EH]/[CH]$ beim Uebergang von einem Lösungsmittel ins andere bei allen Substanzen im gleichen Verhältnis ändert, glauben nun Arndt und Martius, ihren für das Keto-Enol-Gleichgewicht im Gaszustand abgeleiteten Beziehungen auch Gültigkeit in einem beliebigen Lösungsmittel zuerkennen zu können. (Daß eine solche Verwendung von Energiegrößen, welche für die freie Molekel im Gasraum gelten, zu Aussagen über Enolisierungstendenzen von gelösten Verbindungen und ihre Zusammenhänge mit der Konstitution nicht unbedingt statthaft ist und zu fehlerhaften Ergebnissen führen kann, werden wir weiter unten zeigen).

Wenn wir nun von Einflüssen der Substituenten auf die Enolisierungstendenz sprechen, müssen wir zwischen zwei Wirkungen derselben unterscheiden:

1. Ihre acidifizierende Wirkung, welche mit dem prototropen Arbeitsaufwand in Zusammenhang steht und
2. Ihr eigener enotroper Effekt.

zu 1) Prototroper Arbeitsaufwand und Konstitution:

Die am Methylen oder Methin haftenden Substituenten sind für die Acidität sowohl der CH- als auch der Enol-Form verantwortlich. Der Einfluß der Substituenten ist jedoch infolge der direkten Nachbarstellung auf das Proton der CH-Form viel stärker als auf das Enolproton. Da nun die Acidität der Enolform die der CH-Form stets übertrifft, wird die für uns maßgebende Differenz, der prototrope Arbeitsaufwand, umso geringer, je stärkere Acidifizierung wir anwenden. Von den Aldehyden XX und XIII wird also der erste größere Enolisierungstendenz zeigen, denn hier ist die Acidifizierung eine stärkere.

zu 2) Enotroper Effekt und Konstitution:

Wie gezeigt wurde, besitzen die Sulfonyl-haltigen Substituenten keinen enotropen Effekt. Ist in der Molekel nur ein Carbonyl und außerdem kein Konjugationspartner für die enolische Doppelbindung vorhanden, so ist der enotrope Effekt des Moleküls gleich dem des Carbonyls. Bei Ester- und Ketocarbonyl ist der enotrope Effekt

so gering, daß auch stärkste Acidifizierung, d. h. Herabsetzung des prototropen Arbeitsaufwandes, keine Enolisierungstendenz bewirkt. Größer ist der entrope Effekt des Aldehydcarbonyls, denn bei starker Acidifizierung finden wir weitgehende Enolisierung der Verbindung (XX). Die Acidifizierung der Verbindung XIII ist ungenügend.

Der entrope Effekt wird stark erhöht, sobald sich ein Konjugationspartner für die enolische Doppelbindung im Molekül befindet. Durch Konjugation mit einem zweiten Carbonyl finden wir bei Ester- und Ketocarbonyl den entropen Effekt stark erhöht, z. B. in Verbindung XI.

Der Vergleich von β -Aldehydestern, β -Ketoestern und Malonester zeigt, daß der, durch Konjugation mit Ester-carbonyl gesteigerte, entrope Effekt der Carbonyle in der Reihenfolge



abnimmt. Diese Reihenfolge gilt zweifellos auch, wenn von der Steigerung der Effekte durch Konjugation abgesehen wird.

Die Reihenfolge der entropen Effekte des Substituenten ist somit eine andere als die der acidifizierenden Wirkungen. Die Wirkung eines Carbonyls als Konjugationspartner geht mit seinem eigenen entropen Effekt parallel: β -Diketone enolisieren stärker als β -Ketoester.

Arndt und Martius kommen nun noch zurück auf den Zusammenhang zwischen empirischer Acidität und Konstitution, der ja von K. H. Meyer, Claisen, Thiele und anderen früher diskutiert wurde:

Bei nicht enolisierenden Substanzen ist die empirische Acidität identisch mit der CH-Acidität. Bei 100 % Enolen beruht sie auf der Enolacidität. Bei desmotropen Substanzen überlagern sich die beiden Aciditäten, dabei ist der Anteil der Enolacidität umso größer, je mehr das Gleichgewicht auf Seite der Enolform liegt und je mehr die Enolisierung auf dem entropen Effekt anstatt auf der Kleinheit des prototropen Arbeitsaufwandes beruht.

Wenn wir uns nun noch einigen neueren Arbeiten zuwenden wollen, gilt es an der Gleichung von Arndt und Martius

$$3) \quad E_{KE} = E_{en}^{\ominus} - E_p$$

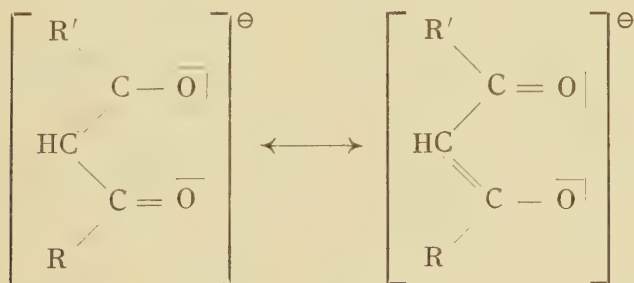
einige Korrekturen vorzunehmen:

Es ist heute üblich, die vom System abgegebene Energie mit negativem Vorzeichen zu versehen, wir schreiben daher die Gleichung 3) um in

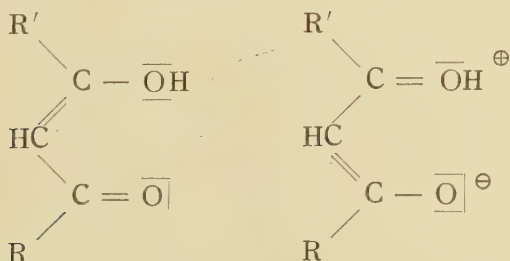
$$4) \quad E_{KE} = E_p - E_{en}^{\ominus}$$

E_{KE} ist jetzt also die zur Enolisierung aufzuwendende Energie. Zur Vervollständigung des Bildes müssen jetzt noch zwei Energiebeträge berücksichtigt werden, welche ebenfalls bei der Keto-Enol-Umwandlung eine Rolle spielen.

*Zunächst verringert sich $E_{en}^{\ominus}$ um einen gewissen Anteil, da die Energieerniedrigung durch Mesomerie beim Enol kleiner ist als beim Enolat. Das Enolat zeigt symetrische mesomere Grenzstrukturen,

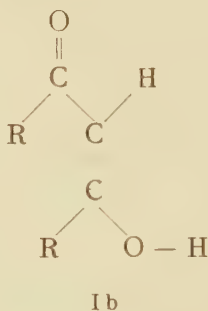
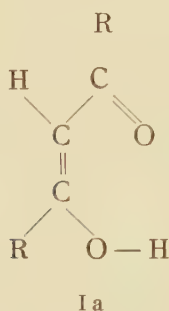


das Enol hingegen nicht:



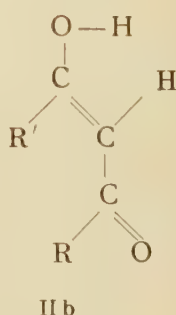
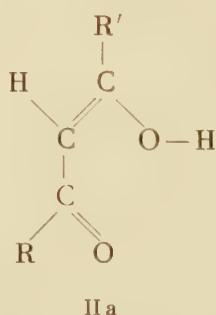
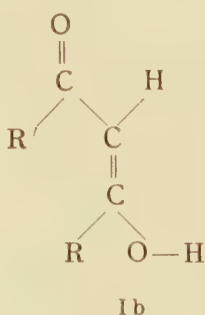
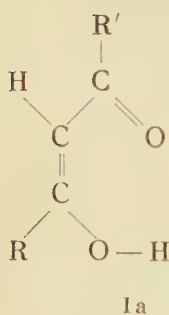
Diese Mesomerieenergiedifferenz der konjugierten $C=C-C=C$ -Bindungen im Enol und Enolat bezeichnen wir mit ΔE_m . Wir fassen nun $E_{en}^\ominus$ und ΔE_m zu einer Größe E_{en} zusammen.

Außerdem müssen wir unserer Bilanz noch die Energie zufügen, welche durch Wasserstoff-Brückenbildung frei wird. Die Enolformen offenkettiger β -Dicarbonylverbindungen können in einer Cisform Ia und einer Transform Ib auftreten:



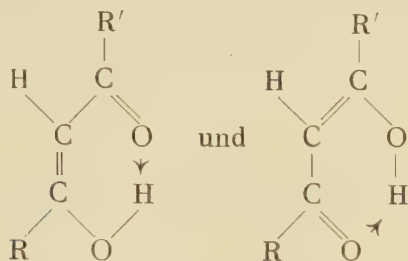
Bei ringförmigen β -Dicarbonylverbindungen hingegen ist im allgemeinen nur mit einer Transform zu rechnen.

Sind die beiden Gruppen R und R' verschieden und die Enolisierungstendenzen der beiden Carbonyle von gleicher Größenordnung, so sind nicht nur zwei Möglichkeiten für die Enolform vorhanden, sondern deren vier:



Von Sidgwick⁸ stammt nun die heute allgemein anerkannte Auffassung, daß Cis-Enole chelatisiert sind. Das Enolproton bil-

det eine innermolekulare Wasserstoffbrücke mit dem Sauerstoff des Carbonyls.



Bei unsymmetrischen β -Diketonen verschwindet hierdurch der Unterschied der Formen Ia und IIa, denn man nimmt an, daß in Chelatringen ein ähnliches Resonanzsystem vorliegt wie im Benzol.

Wenn wir jetzt unserer Energiebilanz noch die bei der Chelatisierung frei werdende Energie zufügen, erhalten wir schließlich den Ausdruck:

$$5) \quad E_{KE} = E_p - E_{en} - E_{Chel}$$

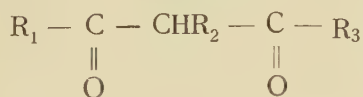
Bei Betrachtungen über die Konstitutionsabhängigkeit der Enolisierungstendenz ist Unterscheidung dieser drei Energien nötig.

5. Arbeiten über Keto-Enol-Gleichgewichte im Gaszustand

In neuester Zeit wurden von G. Briegleb, W. Strohmeier und Mitarbeitern⁹ Messungen über Keto-Enol-Gleichgewichte im Gaszustand ausgeführt. Diese Arbeiten stellen einen wesentlichen Fortschritt gegenüber früheren Untersuchungen dar.

In der 6. Abhandlung dieser Autoren finden wir zunächst folgende kritische Bemerkung zu den bisherigen Theorien über Zusammenhang zwischen Substituentenwirkung und Enolisierungstendenz:

Man hat den Substituenten R_2 in Verbindungen des Typus



Einfluß auf die Protonenablösungsenergie von Methylen zugesprochen. Mit einem ähnlichen Einfluß auf das Enolproton ist zu rechnen. Weiter ist anzunehmen, daß Elektromeriezustände von R_2 beeinflußt werden können. Es ist ferner nicht ausgeschlossen, daß auch die Chelatbindungsenergie von R_2 verändert werden kann.

Fand man nun, daß ein acidifizierender Substituent den Enolgehalt einer Verbindung erhöht, so hielt man die Verringerung des Prototropen Arbeitsaufwandes für die Ursache.

Fand man jedoch geringeren Enolgehalt nach der Substitution, so konnte man entweder einen überwiegend auf das Enolproton wirkenden acidifizierenden Einfluß, also eine Erhöhung des prototropen Arbeitsaufwandes zur Erklärung heranziehen oder eine Erniedrigung des enotropen Effektes in Betracht ziehen, welche eine möglicherweise ebenfalls eintretende Erhöhung des prototropen Arbeitsaufwandes übertrifft.

Solche Argumentationen werden von Briegleb als willkürlich betrachtet, denn es ist über irgendwelche der Einzelenergiebeträge nichts bekannt und doch werden sie beliebig gegeneinander ausgespielt.

Auch eine mögliche Beeinflussung der Chelatbindungsenergie wird nicht berücksichtigt. Es braucht aber keineswegs immer 100%ige Chelatisierung vorzuliegen, besonders durch Hydratation wird eine teilweise Ringaufspaltung möglich sein.

In der Folge seien nun die Hauptgesichtspunkte der neuen Arbeiten von Briegleb und Mitarbeitern angeführt. Eine detaillierte Erörterung würde infolge des stark thermodynamischen Charakters dieser Untersuchungen über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen.

Bisher wurde stets mit den Begriffen der enotropen, prototropen und Chelatisierungs-Energie operiert. Es ist jedoch eine Unterscheidung angebracht zwischen

1. der beim Enolisierungsvorgang frei werdenden „freien Arbeitsenergie“ $A = \Delta G$ und
2. der Änderung der inneren Energie ΔH , welche identisch ist mit der Wärmetönung der Enolisierung.

G. Schwarzenbach¹⁰ hatte als erster die bei der Keto-Enol-Umwandlung auftretende Entropieänderung ΔS in ihrer Wichtigkeit erkannt. Er versteht unter „Enolbildungstendenz“ den Ausdruck:

$$6) \quad -RT \ln K_{KE} = \Delta G_{KE}$$

Man kennt nun die Beziehung:

$$7) \quad \Delta G_{KE} = \Delta H_{KE} - T \Delta S_{KE}$$

Wir finden also umso größere Enolisierungstendenz, je negativer ΔH ist. Da ΔS im allgemeinen negativ sein wird, wird $-T \Delta S$ dem Ausdruck ΔH stets entgegenwirken, also die Enolisierungstendenz herabsetzen.

Bei den früheren Diskussionen über die energetischen Vorgänge der Keto-Enol-Umwandlung, welche schon an Schwarzenbach's Arbeiten anknüpften, lagen nie ausreichende quantitative Daten vor, man war auf Vermutungen angewiesen. Briegleb hat nun ausgedehnte Messungen über Wärmetönungen und Entropieänderungen bei der Enolisierung von Acetessigester und Acetylaceton vorgenommen.

Die Größe ΔH erhält man aus der Temperaturabhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichtes (Van't-Hoff). Die Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung selbst ist natürlich auch zu berücksichtigen, sie folgt dem Kirchhoff'schen Gesetz:

$$8a) \quad \frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad 8b) \quad \frac{d \Delta H}{dt} = \Delta C_p$$

Die Messungen von Briegleb und Mitarbeitern zeigten folgende Ergebnisse:

1. Der Enolgehalt im Gaszustand ist bei Acetessigester und Acetylaceton höher als im flüssigen Zustand.
2. Der Enolgehalt ist sehr von der Temperatur abhängig.
3. Die Enolisierung ist ein exothermer Vorgang und zwar wird sie erst durch die Chelatbildung exotherm. Es können keine

Aussagen über die einzelnen Energiebeträge E_p und E_{en} gemacht werden.

4. ΔS ist sowohl bei Acetessigester als auch bei Acetylaceton negativ, bei letzterem strebt ΔS jedoch bei 273° gegen Null. Daß ΔS negativ ist, entspricht der Gesetzmäßigkeit, nach welcher durch das starrer- und geordneter-Werden einer Molekel dessen Entropie herabgesetzt wird. Durch die Ausbildung von Doppelbindungen ist nun eine solche Zunahme der Ordnung in einem tautomeriefähigen Molekül anzunehmen. Die Aufrichtung von Wasserstoffbrücken wird diesen Effekt noch verstärken.
5. Acetylaceton hat im untersuchten Temperaturbereich den größeren Enolgehalt als Acetessigester. Bei Acetylaceton ist bei allen Temperaturen $\Delta H > T \Delta S$, bei Acetessigester dagegen ist oberhalb 293° $\Delta H < T \Delta S$.

Es sind nun in vielen Fällen starke Diskrepanzen zwischen den Energieergebnissen der Briegleb'schen Messungen und den Resultaten, welche nach den früheren Anschauungen zu erwarten sind, vorhanden. Wie schon gesagt liegt das in erster Linie daran, daß man bisher stets Messungen des Keto-Enol-Gleichgewichtes in Lösungen vornahm und zu deren Auswertung dann Energiegrößen verwandte, die sich nur auf das Gleichgewicht im Gaszustand beziehen. Der Einfluß von Solvation und Hydratation wurde nicht genügend beachtet. Der Solvationsgrad der Ketoform ist jedoch nicht gleich dem der Enolform. Wir erhalten bei der Umwandlung einen gewissen Energiebetrag E_{solv} . E_{solv} enthält die Einflüsse der Solvation auf mesomere Effekte und auf die Chelatisierung.

B. Eistert¹¹ sagt in seinen Vorträgen „Ueber Altes und Neues von Tautomeriegleichgewichten“, daß ganz allgemein der Lösungsmiteleinfluß auf chelatisierte Enole ein anderer sei als auf nicht chelatisierte. Es lassen sich jedoch für dieses unterschiedliche Verhalten keine Regeln aufstellen, der Einfluß des Lösungsmittels ist theoretisch keineswegs einwandfrei geklärt. Eine neuere Arbeit über diese Frage ist kürzlich von J. Powling¹² erschienen.

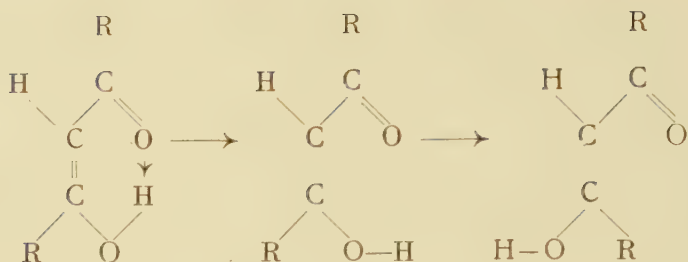
Man kann jetzt lediglich die generelle Aussage machen, daß der Solvatationseinfluß auf das Keto-Enol-Gleichgewicht sehr konstitutionsempfindlich ist.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei den Untersuchungen von Tautomerie-Gleichgewichten ist die Temperatur, auch dieser wurde bisher oft zu wenig Rechnung getragen. Aus den Untersuchungen Brieglebs geht hervor, daß die Enolgehalte von β -Diketonen im Gaszustand sehr stark von der Temperatur abhängen. Da ferner die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage bei homologen β -Diketonen eine verschiedene ist, kann die Reihenfolge der Enolisierungstendenzen solcher homologer Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen eine unterschiedliche sein. Als Beispiel seien die Reihen der homologen Acetessigester bei 270—470° aufgeführt:

270°	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₂ C ₆ H ₅
278°	C ₆ H ₅	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	CH ₂ C ₆ H ₅
294°	C ₆ H ₅	H	CH ₃	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅
303°	C ₆ H ₅	H	CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
323°	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅
473°	C ₆ H ₅	H	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅

Wir hatten als Gleichung 8b) die Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung angeführt. Aus ihr ergibt sich, daß die Änderung der Molwärme bei der Keto-Enol-Umwandlung eine Rolle spielt. In diese Molwärmen gehen nicht nur die Normalschwingungsfrequenzen der Keto- und Enolform ein, sondern bei den cis-Enolen auch noch die Einflüsse einer möglichen Chelat-Ring-Oeffnung.

Es ist nämlich bei höheren Temperaturen mit einer teilweisen Aufspaltung solcher Chelatringe und einer partiellen Umwandlung in trans-Enole zu rechnen:



Um über die Lage eines solchen möglichen Gleichgewichtes zwischen offener- und Chelatring-Form Aufschluß zu erhalten, werden von Briegleb Ultrarotmessungen vorgeschlagen. Ringenole sollten die für Wasserstoffbrücken übliche verschobene OH-Bande bei 3300 cm^{-1} zeigen.

Wenn wir die Hauptergebnisse der Briegleb'schen Arbeit zusammenfassen, so ergibt sich folgendes:

Gegenüber früheren Theorien wurde ein theoretisch vollständigeres Bild über die bei der Enolisierung maßgebenden Energien und thermodynamischen Größen gegeben. Durch Messungen an β -Diketonen im Gaszustand wurden quantitative Daten geliefert. Wenn dabei starke Diskrepanzen gegenüber den nach früheren Anschauungen zu erwartenden Ergebnissen auftreten, so liegt das daran, daß Solvatations- und Temperatureinflüsse früher nicht genügend berücksichtigt wurden.

6. Ueber pp'-substituierte Dibenzoylcarbinole

Es soll zum Schluß noch über Arbeiten berichtet werden, welche P. Karrer und Mitarbeiter¹³ über pp'-substituierte Dibenzoylcarbinole und ihr Verhalten ausgeführt haben.

Folgende Dibenzoylcarbinole wurden durch Oxydation der betreffenden Dibenzoylmethane mit Perbenzoesäure dargestellt und in ihrem Verhalten miteinander verglichen:

Dibenzoylcarbinol

pp'-Dimethyl-dibenzoyl-carbinol

pp'-Dimethoxy-dibenzoyl-carbinol

pp'-Dichlor-dibenzoyl-carbinol

Es handelt sich bei diesen Dibenzoylcarbinolen um tautomeriefähige Verbindungen,



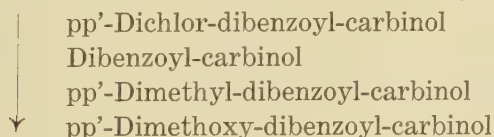
deren Enolform die Endiol-Gruppe $\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-\text{CO}-$ enthalten.

Verglichen mit den annähernd 100 % enolisierten Dibenzoylmethanen weisen die Dibenzoylcarbinole eine bedeutend geringere Enolisierungstendenz auf, denn die OH-Gruppe am CH-Rest ist ein starker Elektronendonator, sie schwächt die elektronensaugende, d. h. acidifizierende Wirkung der beiden Benzylgruppen auf das Methin erheblich ab.

Wir konnten erwarten, daß p-ständige negative Substitution der Benzoylgruppen deren elektronensaugende Wirkung und damit wahrscheinlich auch die Enolisierungstendenz verstärken würden. Umgekehrt sollen p-ständige positive Substituenten die Enolisierungstendenz der Carbinole herabsetzen.

Wir betrachten als Maß der Enolisierungstendenz den Enolgehalt und die Enolisierungsgeschwindigkeit und finden die vermutete Substitutionswirkung bestätigt.

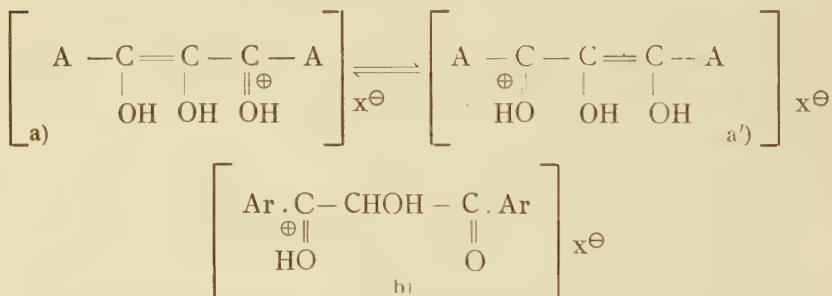
Die Enolisierungstendenz der vier untersuchten Dibenzoylcarbinole nimmt in folgender Reihenfolge ab:



Man kann nun durch Aenderung des p_H der Lösung das Keto-Enol-Gleichgewicht der Dibenzoylcarbinole leicht verschieben. Im Gebiet von $p_H = 4-7$ zeigen alle vier Verbindungen mit dem p_H ansteigende Enolisierungstendenz. Die oben gezeigte Reihenfolge der vier Carbinole bleibt dabei stets gewahrt. Dieses Phänomen der mit dem p_H steigenden Enolisierung dürfte nicht auf der Zunahme der freien Enolform, sondern auf der

Ausbildung des Salzes, bzw. des Enolations beruhen. Der Kurvenverlauf, den man bei der Auftragung des Enolgehaltes gegen den p_H erhält, entspricht ganz der Titrationskurve einer schwachen Säure.

Untersucht man den Enolgehalt weiter im sauren und übersauren Gebiet, so findet man bei allen untersuchten Dibenzoylcarbinolen bei $p_H \sim 7$ einen steilen Anstieg des Enolgehaltes. Es handelt sich auch hier wohl kaum um das Gleichgewicht zwischen elektroneutraler Keto- und Enolform, sondern um ein solches zwischen den enolischen und ketonischen Oxoniumkationen a und b. Das Gleichgewicht ist hier zu Gunsten des enolischen Oxonium Kations verschoben, vermutlich weil dasselbe durch Mesomerie zwischen a und a' stabilisiert ist, eine Möglichkeit, welche für die Oxonium-Ketoform nicht besteht:



Wheland¹⁴ hat auf Grund theoretischer Betrachtungen daraufhin gewiesen, daß möglicherweise im übersauren Gebiet das Oxoniumkation der Enolform bevorzugt gebildet wird.

Den unsern ganz ähnliche Beobachtungen im übersauren Gebiet wurden übrigens von Schwarzenbach¹⁵ am Acetyl-aceton gemacht.

B. Experimenteller Teil

1. Oxydation von β -Diketonen mit Perbenzoesäure

Oxydation von [p, p'-Dimethoxy-dibenzoyl]-methan mit Benzopersäure¹⁶

10 g des durch Claisen-Kondensation aus Anissäureester und p-Methoxy-acetophenon leicht zugänglichen [p,p'-Dimethoxy-dibenzoyl]-methans wurden in Chloroformlösung mit 3,7 g Benzopersäure (1 Mol pro Mol Diketon) oxydiert. Nach 10 Stunden war die gesamte Persäure verbraucht. Das Chloroform wurde im Vakuum verdampft und der halbfeste, gelbe Rückstand mit wenig Methanol versetzt, wobei die Hauptmenge des bei der Reaktion entstandenen Anisoyl-carbinol-anisoats



ungelöst blieb. Man nutschte dieses ab, wusch es mit wenig Methanol, dampfte die methanolische Lösung im Vakuum ein, nahm den Rückstand in Aether auf, entzog die in der Aetherlösung vorhandene Benzoesäure durch kurzes Ausschütteln mit wässriger Hydrogencarbonatlösung, wusch die Aetherlösung mit wenig Wasser und trocknete sie. Hierauf engten wir die Aetherlösung ein und versetzten sie mit Ligroin. Im Verlaufe einiger Stunden kristallisierte dann aus ihr das [p,p'-Dimethoxy-dibenzoyl]-carbinol aus. Es ließ sich aus Ligroin leicht umkristallisieren und wurde dabei in blendend weißen, feinen Nadeln von watteähnlicher Beschaffenheit erhalten.

p,p'-Dimethoxy-dibenzoyl-carbinol schmilzt bei 81° unter Gelbfärbung; es löst sich leicht in Methanol, wobei die Lösung eine schwach gelbe Farbe annimmt. Gegen Natriumhydrogencarbonat ist es verhältnismäßig beständig.

$C_{17}H_{16}O_5$ Ber. C 67,97 H 5,37 OCH_3 20,66 akt. H für 1 H 0,336;
für 2 H 0,671%
(300,1) Gef. C 68,17 H 5,35 OCH_3 20,85 akt. H 0,33—0,49%

Die Titration mit Tillmans-Reagens unter Stickstoff bei pH 7 ergab einen Endiol-Gehalt von 98%, die Titration mit Jod bei pH 6 einen solchen von 99,5 %.

Die Farbe der methanolischen Lösung des [p,p'-Dimethoxy-dibenzoyl]-carbinols ist bei pH 6 farblos, bei pH 7 ganz schwach gelb, bei pH 8 deutlich gelb.

Das bei der Oxydation des [p,p'-Dimethoxy-dibenzoyl]-methans gleichzeitig entstandene Anisoyl-carbinol-anisoat haben wir mehrmals aus siedendem Alkohol umkristallisiert und so in großen, schweren Prismen erhalten, die bei 142° schmolzen. Der Hydroxamsäure-Test fiel mit der Verbindung positiv aus. Eine Synthese des Anisoyl-carbinol-anisoats aus Bromacetyl-anisol und dem Natriumsalz der Anissäure führte zu einer Verbindung, welche mit der unsrigen keine Schmelzpunktdepression ergab.

$C_{17}H_{16}O_5$ Ber. C 67,97 H 5,37 OCH_3 20,66%
(300,1) Gef. C 68,10 H 5,47 OCH_3 20,69%

Oxydation des [4,4'-Dimethyl-dibenzoyl]-methans mit Perbenzoesäure¹⁷

Zwecks Feststellung, ob die Oxydation des Diketons mit äquimolekularen Mengen Persäure die optimalen Mengen Endiol liefert oder ob bei kleineren oder größeren Quantitäten Perbenzoesäure höhere Ausbeuten an Endiol erzielt werden können, haben wir folgende Versuche angestellt:

4 Ansätze, die gleiche Mengen von Diketon in Chloroform gelöst enthielten, wurden mit 30 bzw. 60 bzw. 90 bzw. 120 % der für 1 Mol berechneten Menge Perbenzoesäure versetzt. Nachdem die Oxydation beendet war, hat man je 1 ccm der Lösungen entnommen, vom Chloroform befreit und den Rückstand in 2 ccm Methanol aufgenommen. Nach Zufügen von 2 ccm Puffer (pH 7) wurde mit Tillmans-Reagens unter Stickstoff titriert. Es zeigte

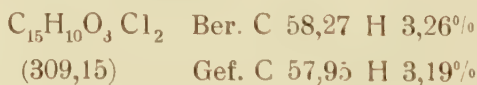
sich, daß der Endiol-Gehalt der 4 Proben parallel mit dem Persäurezusatz anstieg und in allen Fällen ca. 20 % der Theorie, bezogen auf die angewandte Persäure, betrug. Trotzdem die 4. Probe die höchste Endiol-Ausbeute lieferte, haben wir für die Oxydation des [4,4'-Dimethyl-dibenzoyl]-methans mit Perbenzoesäure doch das molare Verhältnis 1:1 gewählt, da ein Ueberschuß an Persäure Abbau-Produkte erzeugt, die bei der Isolierung des Endiols stören.

10 g 4,4'-Dimethyl-dibenzoyl-methan wurden im Minimum der notwendigen Menge Chloroform bei Zimmertemperatur gelöst und dazu innerhalb von 3 Stunden die äquimolekulare Menge Perbenzoesäure in Chloroformlösung zugesetzt. Durch Kühlung mit Wasser haben wir die Reaktionslösung zuerst bei ca. 15° gehalten. In einigen Stunden war die Oxydation beendet. Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, daß das gebildete [4,4'-Dimethyl-dibenzoyl]-carbinol gegen kalte Natriumhydrogencarbonatlösung verhältnismäßig stabil ist, hat man die Chloroformlösung mit kalter Hydrogencarbonatlösung schnell ausgeschüttelt, hierauf mit Wasser alkalifrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde die Chloroformlösung im Vakuum verdampft und der kristalline, gelbliche Rückstand fraktioniert aus Ligroin kristallisiert. Die ersten drei Kristallfraktionen bestanden hauptsächlich aus p-Toluylcarbinol-toluylsäureester. Dieser Ester kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 145° schmelzen. Die weiteren Fraktionen lieferten Kristallgemische, welche reich an [p,p'-Dimethyl-dibenzoyl]-carbinol waren und aus denen die letztere Verbindung durch weitere Kristallisationen in Form farbloser Nadelchen rein erhalten werden konnte. [p,p'-Dimethyl-dibenzoyl]-carbinol schmilzt bei 95—97° unter Gelbfärbung; seine methanolische Lösung ist gelb und wird bei Natriumhydrogencarbonat-Zusatz intensiv gelb. Die Substanz löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht, besonders in Methanol. Titrations mit Tillmans-Reagens und mit Jod ergaben bei pH 6 Werte, welche annähernd 100 % Enol entsprachen.

$C_{17}H_{16}O_3$ Ber. C 76,12 H 6,01 akt. H für 1 H 0,376; für 2 H 0,751%
(268,1) Gef. C 75,86 H 6,09 akt. H 0,465%

p,p'-Dichlordibenzoyl-methan haben wir nach der Vorschrift von Magnani¹⁹, sowie McElvain & Weber²⁰ dargestellt. Dieses ließ sich durch Perbenzoesäure innerhalb 20 Std. zum Carbinol oxydieren (analoge Arbeitsweise wie in *Helv.* 33, 1711 (1950) und 34, 1014 (1951) beschrieben). Da Vorversuche gezeigt hatten, daß verlängerte Oxydationszeit die Ausbeute nicht erhöhte, wurde die Oxydation nach 20 Std. abgebrochen und das Gemisch folgendermaßen aufgearbeitet:

Man dampfte die Chloroformlösung im Vakuum so weit wie möglich ein und nahm den Rückstand in wenig Methanol auf, wobei unangegriffenes Dichlordibenzoyl-methan ungelöst blieb. Dieses wurde abgenutscht, mit etwas Methanol gewaschen, die Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand in sehr wenig Aether aufgenommen, wobei eine weitere kleine Menge Dichlordibenzoylmethan ungelöst blieb. Der Aetherlösung haben wir die entstandene Benzoesäure und Chlorbenzoesäure durch Ausschütteln mit eiskalter, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung entzogen, hierauf die Aetherschicht mit eiskaltem Wasser gewaschen, auf wenige ccm eingengt und mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach 24 Std. wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgenutscht und achtmal aus Ligroin umkristallisiert. Das so erhaltene *p,p'*-Dichlordibenzoyl-carbinol schmolz bei 125—127°, nach Gelbfärbung bei 118°. Es kristallisiert in kleinen, dünnen Blättchen, bisweilen auch in fein verzweigten Nadelchen.



2. Enolgehaltstitrations und Messung der Enolisierungsgeschwindigkeit an den vier Dibenzoylcarbinolen im gepufferten Medium

Für sämtliche Messungen in gepufferten Lösungen wurde folgendes Lösungsmittel-Puffer-Gemisch verwendet:

4 ccm 96%iger Alkohol, 4 ccm destilliertes Wasser, 2 ccm Citronensäure-Phosphatpuffer, darin gelöste Substanzmenge ca. 1,5 mg.

Für die Titrationsen wurde n/100 Jodlösung benützt. Ueber die gemessenen Enolgehalte gibt die folgende Tabelle Auskunft:

pH	5	6	7	8	ungefährer Enolgehalt in % Fig. 1
p,p'-Dichlordibenzoylcarbinol	5	20	50	55 — 60	
Dibenzoylcarbinol	5	15	35	~ 45	
p,p'-Dimethyldibenzoylcarbinol	5	11	18	~ 35	
p,p'-Dimethoxydibenzoylcarbinol	5	7	12	~ 20	

Als Maß für die Enolisierungsgeschwindigkeit haben wir die Zeit (in Minuten) gemessen, in der 80 % derjenigen Jodmenge verbraucht wurde, welche zur vollständigen Oxydation nötig ist. Da es sich um vergleichende Messungen handelt, spielen die Fehler, welche von den verschiedenen, von vornherein vorhandenen Enolgehalten stammen, eine untergeordnete Rolle. Die Tabelle zeigt, daß bei allen pH die Reihenfolge der vier Dibenzoylcarbinole gewahrt bleibt:

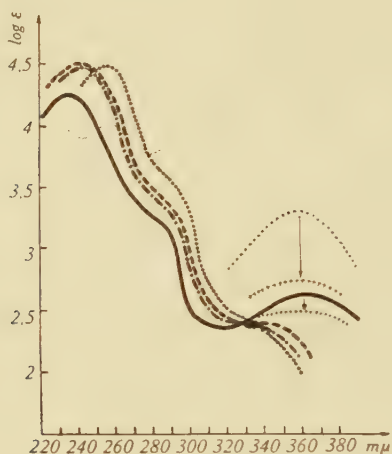
pH	5	6	7	8	Minuten Fig. 2
p,p'-Dichlordibenzoylcarbinol	—	15	5	0,5	
Dibenzoylcarbinol	—	25	7	1	
p,p'-Dimethyldibenzoylcarbinol	—	55	15	5	
p,p'-Dimethoxydibenzoylcarbinol	—	—	40	12	

3. Messungen des Enolgehaltes der Dibenzoylcarbinole im übersauren Gebiet

Um die Kurvenverläufe im pH-Enol%-Diagramm für die verschiedenen Dibenzoylcarbinole im übersauren Gebiet messen zu können, wurde folgendermaßen vorgegangen:

Wenn wir die U. V.-Absorptionsspektren der Dibenzoylcarbinole betrachten,

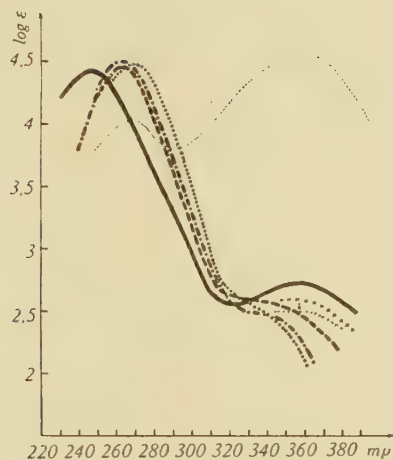
Fig. 1



Absorptionsspektrum von Dibenzoylcarbinol

Dibenzoylcarbinol in	Maxima
————— Methanol	234, 360 mμ
- - - - - Alkohol	242, — mμ
..... Chloroform	255, — mμ
- . - . - n-Hexan	244, — mμ
xxxxxxxxx Alkohol-Wasser pH 7	—, 360 mμ
Dibenzoylmethan in Alkohol	254, 345 mμ

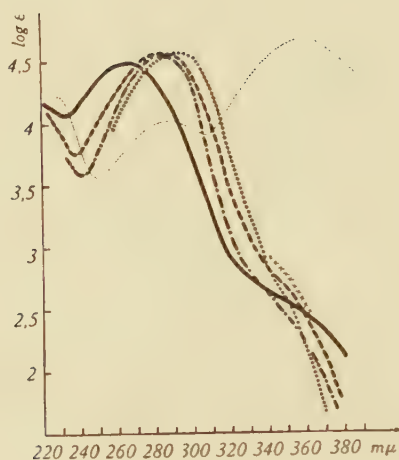
Fig. 2



Absorptionsspektrum von Ditoluylcarbinol

Ditoluylcarbinol in	Maxima
————— Methanol	245, 355 m μ
- - - - - Alkohol	263, — m μ
..... Chloroform	269, — m μ
- . - . - n-Hexan	264, — m μ
xxxxxxxxx Alkohol-Wasser pH 7	—, 355 m μ
..... Ditoluylmethan in Alkohol	270, 358 m μ

Fig. 3



Absorptionsspektrum von Dianisoylcarbinol

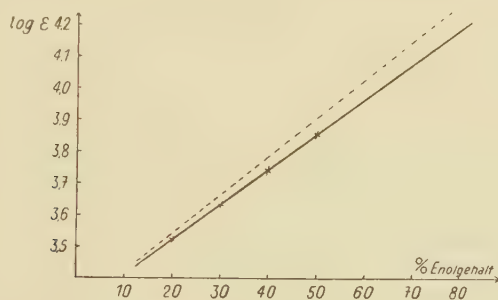
Dianisoylcarbinol in	Maxima
————— Methanol	264 mμ
- - - - - Alkohol	286 mμ
..... Chloroform	292 mμ
- · - · - n-Hexan	287 mμ
xxxxxxxxx Alkohol-Wasser pH 7	— mμ
..... Dianisoylmethan in Alkohol	292, 361 mμ

so sehen wir, daß die Carbinole, welche einen genügenden Enolgehalt aufweisen, ein für die Endiolform typisches Maximum bei $360\text{ m}\mu$ aufweisen. (Diese Maxima sind nicht sehr stabil, da sich die Endiolformen der Dibenzoylcarbinole mehr oder weniger rasch nach dem Schema²¹



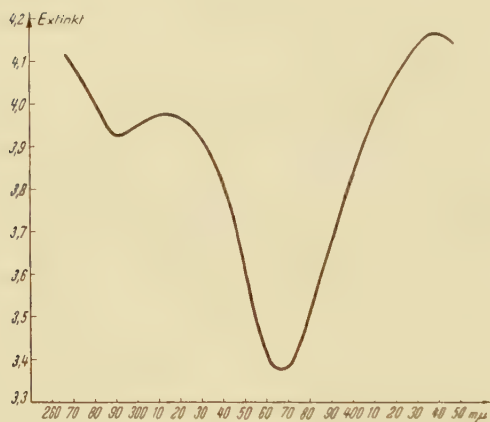
in Ester umlagern.)

Es scheint uns nun ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Enolgehalt einer Lösung eines Dibenzoylcarbinols und der Größe der Extinktion des an dieser Lösung gemessenen enolischen Maximums zu bestehen. Wir haben daher im Gebiet von pH 6—7 diesen Zusammenhang gemessen und in einem Diagramm eingezeichnet:



Die Eichgerade kann unter Extinktionswerte von $3,5 \log \epsilon$ Einheiten nicht ohne weiteres verlängert werden, da hier die gemessenen Extinktionswerte, entsprechend Enolgehalten unter 20 %, keine Maximumswerte mehr sind (Vergleiche Figur 3, es ist kein enolisches Maximum vorhanden, sondern lediglich schwächere Ausbuchtungen im Kurvenzug). Da ferner infolge von Nachenolisierung stets etwas zu hohe Enolgehalte titriert werden, dürfte die Gerade in Wirklichkeit etwas steiler liegen. Diesem Umstand ist in der gestrichelten Geraden Rechnung getragen.

Anhand dieses Eichdiagramms können wir jeder gemessenen Extinktion über $3,5 \log \varepsilon$ Einheiten einen Enol $\%$ -Wert zusprechen. Es wurden für alle vier Carbinole die U. V.-Absorptionsspektren in konzentrierter — und bis hinab zu 80 $\%$ Schwefelsäure gemessen. Die enolischen Maxima liegen bei 435 $m\mu$ (siehe Figur 4). Allgemein absorbieren neutrale Ketone kürzerwellig als ihre Oxoniumsalze.



Absorptionsspektrum von
Dichlor-dibenzoylcarbinol
in konz. Schwefelsäure

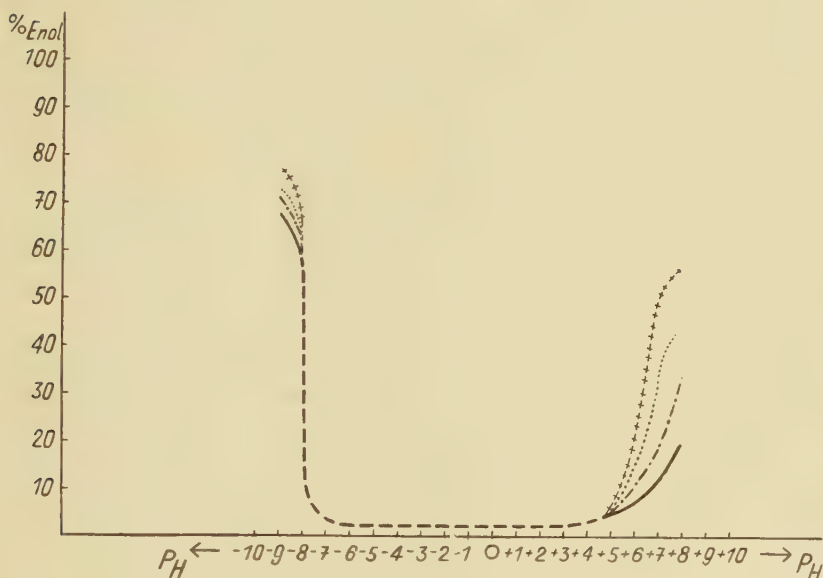
Die pH-Werte der verwendeten Schwefelsäuren wurden durch Extrapolation der von Schwarzenbach und Wittwer²² angegebenen Werte erhalten.

Verwenden wir nun unsere Eichgerade, so erhalten wir für pH —8,92 (konzentrierte Schwefelsäure) folgende Enol $\%$ für unsere Dibenzoylcarbinole:

Dichlordibenzoylcarbinol	77,5 %
Dibenzoylcarbinol	72,5 %
Ditoluylcarbinol	71,5 %
Dianisoylcarbinol	68 %

Fassen wir die gefundenen Enolgehalte unserer Verbindungen im übersauren Gebiet mit den Ergebnissen der Titrationen im

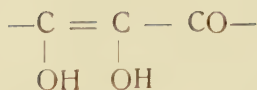
Gebiet der pH 5—8 zusammen, so erhalten wir folgendes Diagramm:



4. Zur Struktur der aus Tribrom-muconsäure - γ -lakton durch Hydrolyse gebildeten Verbindungen

Anschließend an die oben erwähnten Arbeiten über Dibenzoylcarbinole wurden noch einige Untersuchungen an Verbindungen ausgeführt, welche durch Hydrolyse aus Tribrom-muconsäure- γ -lakton²³ entstehen.

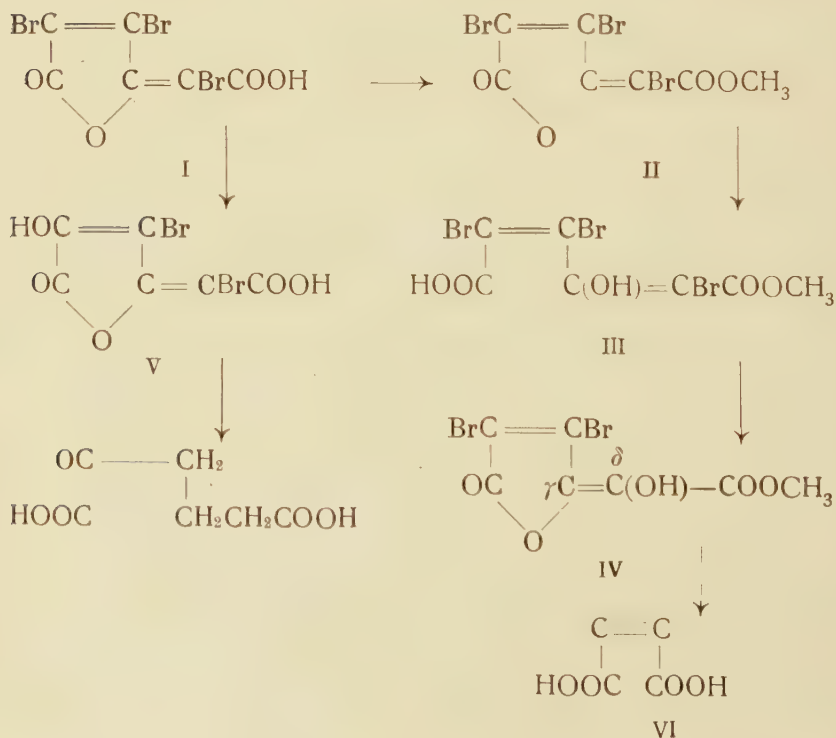
Bei der Hydrolyse des Tribrom-muconsäure- γ -lactons erhält man Produkte, die sich von der Ausgangssubstanz durch Ersatz einzelner Bromatome durch OH-Gruppen ableiten. Es handelt sich dabei um Verbindungen, für die prinzipiell das Vorhandensein einer Keto-Enol-Tautomeriefähigkeit angenommen werden muß. Auch Verbindungen, welche bei Oeffnung des Laktonringes die Endiol-Gruppe ausbilden,



wurden erhalten und in ihrem Verhalten gegen Tillman's Reagens geprüft.

Der Hauptzweck der Untersuchung war, die Frage der Konstitution einzelner Hydrolyse-Produkte des Tribrom-muconsäure- γ -laktons, soweit sie von P. Karrer und Th. Hohl s. Zt. offen gelassen werden mußte, abzuklären. Es wurde folgendermaßen vorgegangen:

Aus I erhielt man s. Zt. zwei verschiedene Hydrolysenprodukte IV und V. Die eine Verbindung entsteht über den Ester (II) und die Säure (III) durch Verkochen mit Wasser, die an-



dere direkt durch Verkochen von (I) mit Wasser. Die Stellung der Oxygruppe in den beiden Substanzen war nicht sicher bewiesen. Aus verschiedenen Gründen wurde es aber für wahrscheinlich angesehen, daß das Mono-oxy-Derivat, welches durch direkte Hydrolyse des Tribrom-muconsäure- γ -laktone I mit heißem Wasser entsteht, die Konstitution V, die andere, isomere Verbindung Formel IV besitzt.

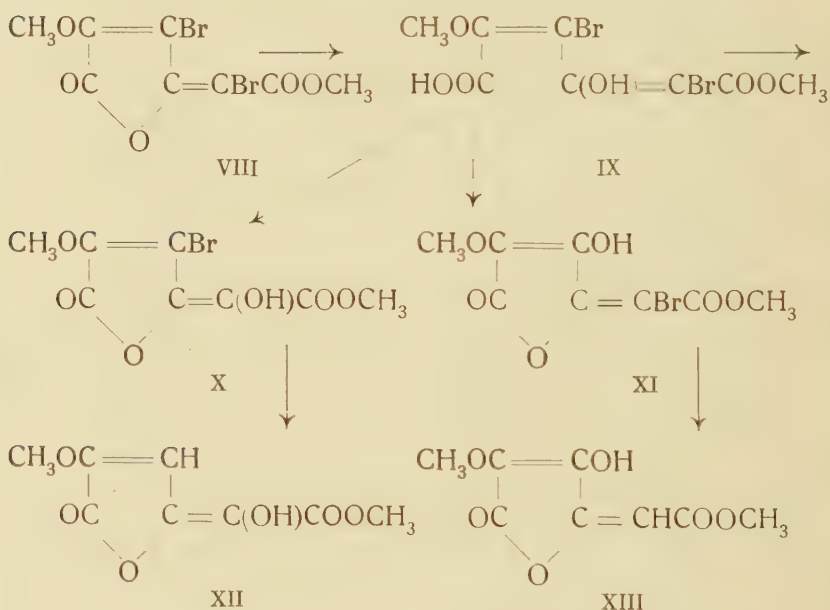
Diese Annahmen konnten nun folgendermaßen bestätigt werden. Die über die Zwischenstufen II und III erhaltene Verbindung (IV) lieferte unter der Einwirkung von 2%iger wässriger Natronlauge bei Zimmertemperatur Acetylendicarbonsäure VI, was auf Grund der Struktur IV verständlich ist, dagegen Formel V ausschließt. Besondere Versuche ergaben, daß Dibrom-maleinsäure und Dibromfumarsäure durch verdünnte wässrige Natronlauge nicht in Acetylendicarbonsäure umgewandelt werden. Die Spaltung des Laktone IV in Acetylendicarbonsäure ist daher so zu interpretieren, daß ersteres durch die Lauge zuerst entbromt wird, worauf, nach Aufspaltung des Lactonringes, zwischen den Stellungen γ und δ eine normale „Säurespaltung“ der entstandenen β -Ketocarbonsäure erfolgt.

Als wir das Lacton in 2%iger wässriger Natronlauge mit Wasserstoff und Platin hydrierten, wurde 1 Mol H_2 pro Mol Lacton aufgenommen und als Reaktionsprodukt Fumarsäure erhalten (50 % d. Th.). Diese muß aus der primär gebildeten Acetylendicarbonsäure durch Reduktion entstanden sein.

Bei der katalytischen Hydrierung der α -Oxy- β , δ -dibrom-muconsäure- γ -laktone V in 2%iger NaOH und Platin als Katalysator erhielten wir nach Aufnahme von 4 Mol H_2 α -Ketoadipinsäure. Darin liegt eine Stütze für die Formulierung V dieser Verbindung; wenn OH und Br in den Stellungen α und β vertauscht wären, könnte die Bildung von α -Ketoadipinsäure als Hydrierungsprodukt nicht verstanden werden.

Das Lacton V ist früher²³ durch Methylierung und anschließende Verseifung in die Verbindungen VIII und IX übergeführt worden. In letzterer wird durch kochendes Wasser ein Bromatom durch OH substituiert; ob sich hierbei das Mono-brom-lac-

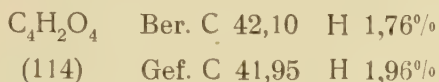
ton X oder XI bildet, ist unbewiesen. In diesem konnte das letzte Bromatom durch katalytische Hydrierung entfernt werden²³, wobei ein bromfreies Lacton entstand, für welches die Strukturen XII oder XIII offen stehen. Diesen Methoxy-oxy-muconsäure- γ -lacton-methylester haben wir in besserer Ausbeute durch Reduktion des Monobrom-lactons X bzw. XI mit verkupferten Zinkstaub in Eisessig erhalten. In methanolischer, mit etwas NaHCO_3 -Lösung vermischter Lösung zeigt er gegen Tillman's Reagens das charakteristische Verhalten eines Endiols; darum halten wir die Formulierung XII für wahrscheinlicher als XIII; ein Beweis für diese Annahme steht aber noch aus.



Alkalische Hydrolyse des Methylesters des α , β -Dibrom- δ -oxymuconsäure- γ -lactons IV:

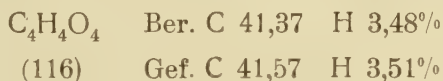
2 g der Verbindung IV wurden in 100 ccm 2%iger Natronlauge gelöst und in einer Enghalsflasche ca. 2 Std. geschüttelt. Nach dieser Zeit war die anfänglich gelbe Lösung fast farblos

geworden. Man säuerte sie vorsichtig an und engte im Vakuum bis auf ca. 5 ccm ein. Die trübe Lösung wurde mehrmals mit Aether extrahiert, am besten im Extraktor, der Aetherauszug getrocknet und eingedampft. Den kristallinen Rückstand hat man aus Dioxan-Petroläther-Gemisch umkristallisiert und durch Trocknen im Vakuum bei 100° von Kristallwasser befreit. Diese Verbindung erwies sich als mit Acetylendicarbonsäure identisch. Ausbeute ca. 60% d. Th.



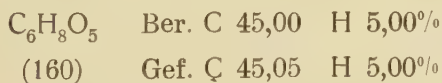
Hydrierung des Lactons IV:

1 g der Verbindung IV wurde in 50 ccm 2%iger Natronlauge gelöst und mit 10 Gew-% Platinkatalysator in der Ente hydriert. Nach der Aufnahme eines Mols Wasserstoff kam die Reaktion zum Stillstand. Man filtrierte vom Katalysator ab, säuerte vorsichtig an, dampfte die Lösung im Vakuum bis auf wenige ccm ein und extrahierte sie im Extraktor. Die getrocknete Aetherlösung haben wir eingedampft und den kristallinen Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Es lag Fumarsäure vor. Smp.



Hydrierung des α -Oxy- β , δ -dibrom-muconsäure- γ -lactons V:

Die katalytische Hydrierung der Verbindung V wurde in genau derselben Weise wie diejenige der Verbindung IV ausgeführt. Die Wasserstoffaufnahme betrug aber 4 Mol pro Mol des Lactons V. Das kristallisierte Reaktionsprodukt erwies sich mit α -Keto adipinsäure identisch. Smp. 124° Ausbeute 20 % d. Th.



Reduktion eines Methylesters eines Methoxy-oxy-brom-muconsäure-lactons (X oder XI): mit Zink und Eisessig:

500 mg der Verbindung X bzw. XI wurden in 15 ccm Eisessig gelöst, nötigenfalls unter gelinder Erwärmung. 3 g Zinkstaub haben wir folgendermaßen aktiviert: man wusch abwechselnd je 3 Mal mit verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge, zuletzt mit Salzsäure. Hierauf spülte man gut mit Wasser, fügte die Lösung von ca. 50 mg Kupfersulfat in wenig Wasser zu der wässerigen Suspension des Zinkstaubs, wusch diesen mehrmals mit Alkohol und zum Schluß mit Aether. Das so präparierte Metall wurde zu der Lösung der Substanz gefügt und mit ca. 1 ccm conc. Salzsäure die Wasserstoffentwicklung vorsichtig in Gang gebracht. Alle 1—2 Minuten entnahm man mit einer Pipette einige Tropfen der Lösung und prüfte durch Verdünnen mit 1 ccm Wasser, ob noch Ausgangsmaterial ausfiel. Blieb die Lösung beim Verdünnen klar, was nach 8—10 Minuten der Fall war, wurde die Reduktion noch weitere 3 Minuten laufen gelassen und dann durch Verdünnen mit 100 ccm Wasser und Abgießen vom Zink beendet. Die wässerige Lösung haben wir im Extraktor mit Aether extrahiert und den getrockneten Aetherauszug eingedampft, zuletzt zur Entfernung des Eisessigs im Vakuum bei 100°. Es blieb ein gelbes Oel zurück, aus dem sich bei Zusatz von Methanol (2 ccm) Kristalle abschieden. Durch fraktionierte Kristallisation erhielt man aus Methanol die Verbindung XII bzw. XIII in etwas über 20 % Ausbeute, sowie eine geringe Menge Ausgangsmaterial. Zersetzungspunkt 245°.

$C_8H_8O_6$ Ber. C 48,00 H 4,03%

(200,06) Gef. C 48,44 H 4,52%

Literaturverzeichnis

- 1) F. Arndt und C. Martius, Ann. **499**, 228 (1932).
- 2) F. Arndt, L. Loewe und R. Ginkök, Istanbul Universitesi Rev. Fac. Sci. Istanbul **11**, 147 (1946);
F. Arndt und B. Eistert, Ber. **74**, 423, (1941);
F. Arndt, H. Scholz und E. Frobel, Ann. **521**, 111 (1935);
G. Schwarzenbach und K. Lutz, Helv. **23**, 1162 (1940);
G. Schwarzenbach und E. Felder, Helv. **27**, 1701 (1944);
F. Arndt und L. Loewe, Ber. **71**, 1629 (1938).
- 3) L. Claisen, Ann. **291**, 25 (1896).
- 4) H. von Pechmann, Ber. **28**, 1626 (1895).
- 5) J. Thiele, Ann. **306**, 119 (1899).
- 6) W. O. Kermack und R. Robinson, Soc. **121**, 431 (1922).
- 7) F. Arndt, J. Amende und W. Ender, Mh **59**, 202 (1932).
- 8) N. V. Sidgwick, Soc. **127**, 907 (1925).
- 9) G. Briegleb und H. Rebelein, Z.Naturforschung **2a**, 562 (1947);
W. Strohmeier und G. Briegleb, Z.Naturforschung **6b**, 1 (1941);
G. Briegleb und W. Strohmeier, Z.Elektrochemie **56**, 240 (1952);
G. Briegleb und W. Strohmeier, Angew. Chemie **64**, 409 (1952);
G. Briegleb und W. Strohmeier, Z.Naturforschung **6b**, 6 (1951);
W. Strohmeier, Z.Naturforschung **7b**, 184 (1952).
- 10) G. Schwarzenbach und E. Felder, Helv. **27**, 1701 (1944).
- 11) B. Eistert, Chemiker-Zeitung **74**, 147 (1950).
- 12) J. Powling und H. J. Bernstein, Am.Soc. **73**, 4353 (1951).
- 13) P. Karrer, U. Albers-Schönberg und J. Kehrle, Helv. **35**, 1498 (1952).
- 14) G. W. Wheland, Advanced Organic Chemistry **1949**, 610.
- 15) G. Schwarzenbach und Ch. Wittwer, Helv. **30**, 659 (1947).
- 16) P. Karrer, J. Kehrle und U. Albers-Schönberg, Helv. **34**, 1014 (1951).
- 17) P. Karrer, J. Kehrle und U. Albers-Schönberg, Helv. **34**, 1014 (1951).
- 18) P. Karrer, U. Albers-Schönberg und J. Kehrle, Helv. **35**, 1498 (1952).
- 19) A. Magnani, Am.Soc. **60**, 813 (1938).
- 20) S. M. McElvain und K. H. Weber, Am Soc. **63**, 2196 (1941).
- 21) P. Karrer, J. Kehrle und R. M. Thakkar, Helv. **33**, 1711 (1950).
- 22) G. Schwarzenbach und Ch. Wittwer, Helv. **33**, 1711 (1950).
- 23) P. Karrer und Th. Hohl, Helv. **32**, 1029 (1949).

Curriculum vitae

Ich wurde am 25. Oktober 1928 als Sohn des Ernst Albers-Schönberg in Berlin geboren.

Dort besuchte ich vier Jahre lang die Primarschule und anschließend das Friedrich-Werder'sche Gymnasium. Im Jahre 1947 erhielt ich von dieser Schule das Maturitätszeugnis. Ich siedelte noch im gleichen Jahr in die Schweiz über und begann im Wintersemester 1947/48 mein Chemiestudium an der Universität Zürich.

Ich hörte Vorlesungen der Herren Professoren Karrer, Schwarzenbach, Schmid, Viscontini, Clusius, Fueter, Niggli, Meyer und Staub. Im Wintersemester 1950/51 begann ich die vorliegenden Arbeiten unter der Leitung von Herrn Prof. Karrer.

U. Albers

